

高性能タイヤ用 溶液重合 SBR の開発

住友化学工業(株) 石油化学品研究所
稲垣 勝成
林 真弓
機能樹脂事業部
今井 昭夫

Development of the Solution SBRs for High-performance Tires.

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Petrochemicals Research Laboratory
Katsunari INAGAKI
Mayumi HAYASHI
Advanced Polymers Division
Akio IMAI

In the latest decade, synthetic rubbers and fillers for automotive tires have been changed drastically. The tendency to make much of “energy saving (fuel economy)” has come to be more remarkable year by year. In order to satisfy this demand, new silica compound systems have been developed in stead of the conventional CB (carbon black) systems for tire tread. In addition, for the purpose of improving the performances of this silica compound systems, precise polymer designs such as the functionalization are needed. Living anionic polymerization procedure is a very useful method to meet this aim. For example, precise chain-end functionalization and multi-functionalization can be achieved.

In this article, the trend in the field of the silica compound system and the polymer design of solution SBRs are surveyed, including the authors’ study on the new multi-functionalization method.

はじめに

昨今の世界的な省資源・環境保全の気運、自動車走行時の安全性に関する意識の高まりとともに、乗用車用タイヤに求められる要求性能は年々高度化してきており、その勢いも加速の度合いを増している。中でも、省燃費性能に関する注目度は高く、タイヤの基本構造から各種素材に到るまで、様々な改良や工夫がなされており、特に路面接地部であるタイヤトレッドの果たす役割は大きい。この部材に対して、省燃費特性と路面把握力という二律背反の両特性を同時に改良し得るポリマー素材を提供する¹⁾意味で、タイヤ用ポリマーメーカーに対して最も期待が寄せられている領域でもある。

一方、乗用車用タイヤトレッドの配合設計は、ここ10年余り、大きな変貌を遂げており、過去延々と用いられてきたカーボンブラック(補強用充填剤)に替えて、省燃費性能とウエットスキッド性能(湿潤路面での制動性能)の観点から、シリカを補強用充

填剤とする所謂「シリカ配合」が欧州を皮切りに、世界に伝播し、主要な地位を占めるようになってきている。

シリカはカーボンブラックと粒子形態が似ているかの如く見えるものの、その表面はシラノール基で覆われており、カーボンブラックと比較して、一般に炭化水素系ポリマーとの親和性が低く、混練が困難であり、そのままでは補強性に劣るという難点を有していた。

その解決手段として登場したのが、有用なシランカップリング剤であり、親和性の低いポリマーとシリカ粒子とを化学的に結合し、総合的に高度な物性を実現する手段として一般化しつつある。とは言い、シランカップリング剤は、構造が特殊で高価である上、混練制御にも難しい点があり、シランカップリング剤の使用量を低減し得るポリマーグレードの開発が求められている。昨今、このような、シリカ配合に最適なポリマー構造を設計した新規グレードを開発することで、更に高度な性能を得ようとする各種の検討が試みられており、ミクロ構造設計技術や変性技術

などを駆使した、新規な溶液重合SBRへの期待が、より一層高いものになってきている。

本稿では、著者らによる研究にも触れながら、主に、シリカ配合に着目したポリマーの合成処方や分子設計手法など、最近の同分野の進展状況について、周辺技術開発の状況を含めて概観する。

タイヤ用途SBRの変遷

タイヤ用の合成ゴムとしてはSBR（スチレン・ブタジエン共重合体ゴム）が代表的であり、この名称は一般的には乳化剤水溶液中でスチレンとブタジエンをレドックス重合させた乳化重合SBRを指している。乳化重合SBRは大量生産に適し、ポリマーグレードが国際的にも統一されており、合成ゴムの中では加工性にも優れ、また天然ゴムでは到達し得ない高いグリップ性能（湿潤状態での路面把握力）を示す等の技術要因により、広くタイヤトレッド用ポリマーとして用いられてきた経緯がある。

これに対して、溶液重合SBRは、炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を重合開始剤とするリビングアニオン重合反応にて合成されるポリマーであり、その創生期には加工性や強度に弱点があるとされていた。しかしながら、その後、リビングアニオン重合法の優れた構造設計性を生かした開発検討が進められ、現在では分子量分布やブタジエンのマイクロ結合様式、分子鎖末端の化学修飾（以下、末端変性）など分子構造要素を精密に制御した各種の新規ポリマーグレードが開発されており、分子構造設計をタイヤ用材料開発などに利用する考え方が浸透している。この様相について、佐伯らは「S-SBRにおける設計自由度の拡大」として（Fig.1）の如く、表現している^{2）}。

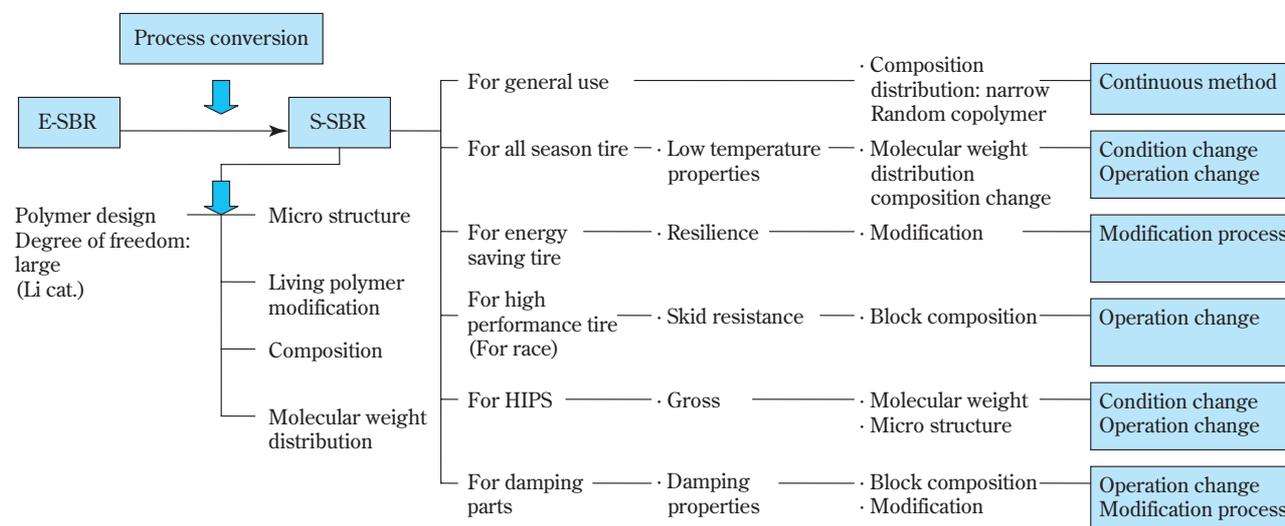


Fig. 1 Expansion of the degree of freedom about the S-SBR designs.

最初に述べたとおり、省燃費タイヤに要請される主要特性の内、省燃費性（低転動抵抗・低発熱性）と路面把握力とは相互に二律背反といわれて来たが、齋藤らの研究グループなどにより、加硫ゴム部材の粘弾性、特に動的損失（Tan δ）の温度（或いは周波数）依存性を制御できれば、両特性の同時改良も可能との仮説が示された^{3）}。これら両特性の主要な発現周波数領域の違いを（Fig.2）に模式的に示す。

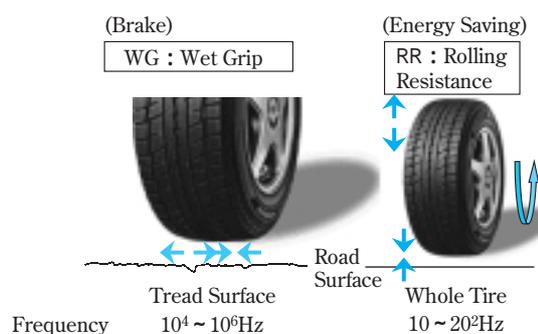


Fig. 2 Wet Grip and Rolling Resistance.

これら両特性の内、路面把握力については、原料ゴム・ポリマーのガラス転移温度の支配を受けることが古くから経験的に知られていた^{4）}が、一方、省燃費特性を支配するポリマー構造要因については、定量的な解析が行われていなかった。筆者らは、タイヤトレッド用ゴムの省燃費性の指標である高温Tan δは、同一配合処方・加硫密度という条件下では、トレッドの単位体積中の高分子鎖末端濃度と、一次相関係にある事実を実証的に示し^{5a)~5e)}、省燃費特性と路面把握力とを独立に制御し得る溶液重合SBRの合成設計技術を確立した。同技術により、開発され

た長鎖末端濃度を低減した溶液重合SBRは、広く乗用車タイヤに採用されたが、タイヤ用途に合目的に設計した最初の新しい溶液重合SBRという意味では、「第一世代」溶液重合SBRというべきものである。

'80年代後半からは、省燃費特性の更なる改善を目的として、SBRの分子長鎖末端に、極性基を有する化合物を結合させ、得られた末端変性SBRを充填剤としてのカーボンブラックと結合させる手法が開発され、実用化された。筆者らの検討^{6~9)}もその一翼を担い、このような末端変性溶液重合SBRも'90年代まで国内外で、広く使用された。国内の溶液重合SBRメーカー各社も競って同様の末端変性SBRを開発し¹⁰⁾、'90年代は、これら「第二世代」溶液重合SBRの時代となった。

タイヤトレッドゴム配合へのシリカ系充填剤の適用

(1) カーボンブラック配合ゴム

タイヤをはじめ、加硫ゴム製品の充填剤としては、古くからカーボンブラックが標準的に使用されてきた。この理由の一つとして、カーボンとポリマーとの相互作用部分における化学結合と物理結合との協奏的作用による補強効果が挙げられている¹¹⁾。カーボンブラック配合ゴムの混練過程における補強効果の発現機構についても、例えば、乳化重合SBRにカーボンブラック(HAF)を添加すれば、添加部数の増加とともに引っ張り破断エネルギーも増大することが知られている¹²⁾。

この場合、添加部数に応じて、Tan 温度分散のパターンも平坦となり、高温部でのTan 値も上昇するため、過剰にカーボンを配合したタイヤトレッドでは、転動抵抗が大きくなり、省燃費性が損なわれることとなる¹³⁾。

カーボンブラック配合SBR組成物の混練過程でのカーボン-SBRポリマー間の相互作用の変化についても、各種の解析が実施されている。まず、カーボンブラックによるポリマー分子の拘束により、応力緩和時間が長い成分が生じると推定されており¹⁴⁾、パルスNMRのスピン-スピン緩和時間(T₂)の減少として観察されると考えられている¹³⁾。また、配合組成物中では網目状に形成されているカーボンブラックの分散構造が、混練エネルギーにより破壊され、Tan の上昇をきたすと言われており¹⁵⁾、充填剤の分散に関する動的歪依存性の現象と合わせて“Payne効果”として知られている。更に、藤本らによって、混練過程の進行と共にゴム-カーボンブラック高次構造の均一分散化・安定化が進行することがTan 温度分散の変化として把握されており¹⁶⁾、混練りによるゴム-カーボンブラック結合体(バウンドラバー、溶剤に不

溶であるため「カーボングル」とも呼称される¹⁷⁾の形成も知られている。

このように、カーボンブラック配合ゴムにおいては、カーボンの均一分散が、転動抵抗低減のための有力な手法とされている。更に、ポリマーとカーボンとの結合を意識的に形成させるために、例えば N,N-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)-1,6-ジアミノヘキサン(商品名:スミファイン1162)を添加すると、転動抵抗領域のTan が低下することが示されている¹⁸⁾。

(2) シリカ充填剤のゴム配合物への適用

前項で述べた補強効果の発現に乏しい充填剤は動的条件下に使用される加硫ゴム製品においては、実用面で使用に耐えなかったものと考えられる。例えば、シリカの粒子表面は、シラノール基に覆われているため、ポリマーとの親和性に乏しく、十分な補強性が得られないため、これを補うために、ポリマーとシリカ粒子とを化学的に結合する化合物(いわゆるシランカップリング剤)の導入により、ようやく実用レベルの補強性を発現した¹²⁾とされている。タイヤ特性との関係では、'90年代の中頃の時期に、シリカ配合タイヤが、カーボン配合タイヤに比べて、転動抵抗と湿潤路面での摩擦特性のバランスを高い水準で両立し得る¹⁸⁾現象(Fig.3)が見出された。このこともあって、シリカ配合を前提とする、各方面での研究開発、応用展開がなされており、その開発コンセプトは多岐にわたっている。ここでは、その一部を紹介することに留めるが、内容的には、充填剤シリカ自体に関するもの、またはシランカップリング剤を特定したもの、シリカと他の特定の配合助剤や特定の混練方法を組み合わせることにより、一層の物性向上を狙ったもの、シリカ配合に適するポリマー(構造)の選定、ポリマーの改良(各種官能基による変性等)を主目的とするもの、更にはシリカ自体を

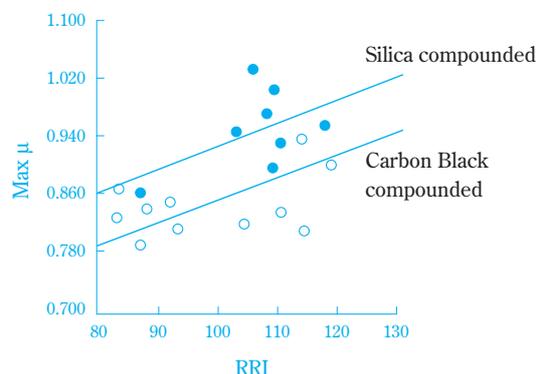


Fig. 3 Max μ (maximum friction coefficient) and RRI (Rolling Resistance Index) on wet asphalt surface.

化学的、物理的に変性していこうとする方法等が挙げられる。

充填剤シリカ自体の最適化は、その創生期からBET 表面積やDBP 吸油量に着目して広く検討されており¹⁹⁾、それぞれ特徴はあるものの、実用的な検討は、一次粒子径20nm 以下の超微粒シリカに収束しつつある感がある。シランカップリング剤についても同様に、ビス - (3-トリエトキシシリルプロピル) - テトラスルフィドに代表される各種誘導体や、その改良種に収束しつつあるようであるが、今後の革新的な開発の行方に注目して行きたい。Fig.4 に、一般的なシランカップリング剤の作用機構 (ポリマーとシリカの化学的な結合) を模式的に示した。

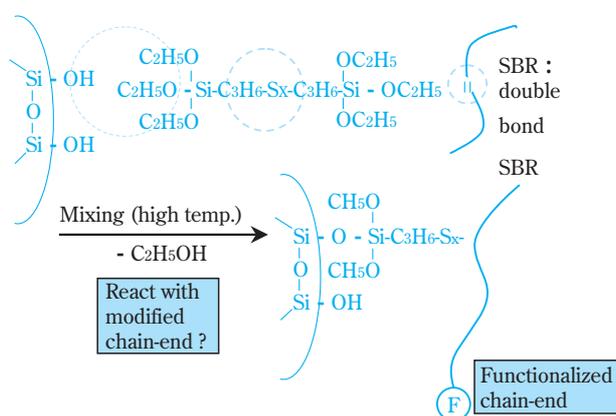


Fig. 4 Chemical reactions between silica and silane-coupling agent.

Table 1

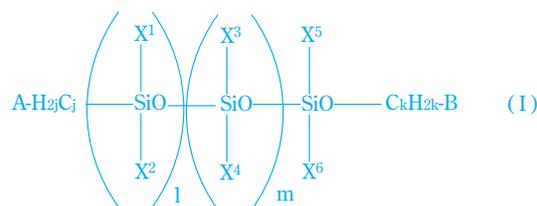
	Example		Comparative Example	
	1	1	2	3
Composition (A)				
Kind*1	A1	A1	A1	A1
Amount (wt)	100	100	100	100
Silica	78.5	78.5	78.5	78.5
Amount (wt)				
Silane coupling agent	6.4	6.4	0	0
Amount (wt)				
(D)				
Kind*2	D1	—	D1	—
Amount (wt)	5	0	5	0
Maximum Temperature During Kneading ()	152	151	153	153
Evaluation				
Tear Strength kgf/cm ²	57	54	46	53
300% Modulus kgf/cm ²	124	121	40	49
Loss on Wearing mg/1000 cycle	370	372	996	564
Tan (60) Index	100	91	146	111
Vulcanization Velocity t ₉₀ min	16	36	30	35

また、配合助剤の例としては、官能基含有ポリシロキサンに代表される有機ケイ素化合物等が挙げられ、これらをシリカ配合系に適用することで、いわゆる「ポリマーブレンド」の相容化剤的な効果により、シリカとポリマーとの混練性を改良し、高度な物性を実現しようとする例もある²⁰⁾。具体的には、機械的強度、耐摩耗性に優れ、転動抵抗が低く、かつ加硫速度が速いために生産効率にも優れると結論付けられている (Table1, 2)。

同様の試みとして、特定の混練条件において、比較的高分子量のポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコールオリゴマーを適用する手法も考案されており²¹⁾、省燃費性の改良に効果があることが示されている。

Table 2

	Example			
	2	3	4	5
Composition (A)				
Kind*1	A2	A2	A2	A2
Amount (wt)	100	100	100	100
Silica	78.5	78.5	78.5	78.5
Amount (wt)				
Silane coupling agent	6.4	6.4	6.4	6.4
Amount (wt)				
(D)				
Kind*2	D1	D1	D1	D1
Amount (wt)	7	5	3	1
Maximum Temperature During Kneading ()	148	151	150	152
Evaluation				
Tear Strength kgf/cm ²	52	53	54	55
300% Modulus kgf/cm ²	139	143	148	124
Loss on Wearing mg/1000 cycle	335	384	347	395
Tan (60) Index	94	100	102	101
Vulcanization Velocity t ₉₀ min	18	20	27	27



*1 (A1): a solution polymerized SBR (styrene unit/vinyl unit: 15/45 (wt %/%) ML1+4 125 = 87) manufactured by adding SiCl₄ as a coupling agent

A2: a solution polymerized SBR (styrene unit/vinyl unit: 29/49 (wt %/%) ML1+4 125 = 91) manufactured by adding SiCl₄ as a coupling agent

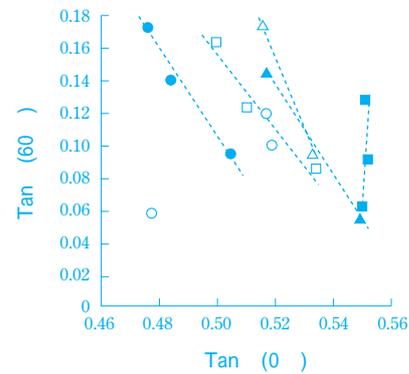
*2: D1: A compound (molecular weight: 611) of formula (I) as defined above, wherein A and B are hydroxyl groups, j, k and m are 0, 1 is 7 and x1, x2, x5 and x6 are methyl groups.

(3) シリカ充填剤の改良

シリカ自体の表面処理、カーボンブラックとのハイブリッド化の試みも広く展開されている。非極性ポリマーとの親和性を考慮したシリカ表面の疎水化自体は従来から知られている技術であるが、例えば、ヘキサメチルジシラザンを用いた部分疎水化でも従来に劣らない分散性の改良が達成されている²²⁾。カーボンブラックの表面にシリカを沈積 (0.1 ~ 50 %) させた複合フィラーをNR/SBR に配合することで、従来シリカ系と同等以上の優れた高温域 Tan と低温域 Tan のバランス (すなわち省燃費性能とグリップ性能のバランス) を得ることが出来、また、従来のシリカ充填剤と比較して電気抵抗が小さいため、電子機器へのノイズ発生や静電気の問題がなく、かつコンパウンド中での分散性も良好であるとしている²³⁾ (Table 3、Fig. 5)

同様の発想に基づいて、dual phase filler と称するカーボン/シリカのハイブリッドフィラーが提案されており、ウエットグリップ、転がり抵抗等のバランスに優れたコンパウンドが得られたとの報告がある²⁴⁾。同様な複合化の試みはその後も広く展開されており、今後の動向に注目したい。

その他、カーボン、シリカ以外に充填剤を求め、興味ある結果を導いている例もある。例えば、ペーマイト結晶構造の水酸化アルミをガラス転移温度が - 27 以下のSBR に配合することにより、従来のカーボンブラック配合並の良加工性であって、しかもシリカ配合以上の性能を有するトレッドゴムが得られる可能性を示している²⁵⁾ (Table 4、5)



----Comparative example 1-3 (carbon black is formulated)
 ----Comparative example 4-6 (silica is formulated)
 ----Example 1-3 (silica surface-treated carbon black 1+silane coupling agent)
 ----Example 4-6 (silica surface-treated carbon black 2+silane coupling agent)
 ----Example 7-8 (silica surface-treated carbon black 1)
 ----Example 7-8 (silica surface-treated carbon black 2)

Fig. 5 Temperature Dependency of Tan

なお、シリカ配合系での問題点として、シリカ自体は導電性を有しないことから、タイヤとしての電気抵抗が高く、前出の静電気、電気ノイズ等に対する課題が残されていた。一般には、カーボンブラックを併用することで程度解消されるが、特に高度な物性を期待するシリカ単独の配合系では種々の工夫が必要とされる。例えば、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩含有化合物 (又はこれらをシリカ等の表面に担持した導電性フィラー) をシリカ配合系に添加

Table 3

	Surface treated CB1	Surface treated CB2	Surface treated CB3	Surface treated CB4	Surface treated CB5	Surface treated CB6	Surface treated CB7
Type of carbon used		N339(HAF)		N110(SAF)			N550(FEF)
Nitrogen specific surface area of carbon used (m ² /g)		93			142		42
DBP oil adsorption of carbon used (ml/100 g)		119			115		115
Silica content (wt %)	2	22	74	3	25	58	5

Table 4

Kinds of Aluminum Hydroxide	Physical properties				
	Loosed bulk density; g/cm ³	DOP oil absorption; cm ³ /100 g	BET specific surface area; m ² /g	Crystal structure	Crystal size of boehmite (020) plane; nm
Example A aluminum hydroxide A	0.21	121	153	boehmite	12.9
Example B aluminum hydroxide B	0.33	80	208	boehmite	7.3
Comparative aluminum hydroxide C example C	0.94	54	250	boehmite	2.4
Comparative aluminum hydroxide D example D bayerite	0.61	84	110	boehmite	3.0
Comparative aluminum hydroxide E example E	0.20	55	8	gibbsite	-

Table 5

(Parts by weight)	Examples					Comparative examples						
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	
Ingredients SBR N. 9520(pure polymer)	1)	70	70	70	70	50	70	70	70	70	70	70
BR 150B	2)	30	30	30	30	50	30	30	30	30	30	30
Carbon black N220	3)	65	65	40	40	65	65	65	85	65	65	65
Aluminum hydroxide A		40		65	65	40						
Aluminum hydroxide B			40									
Aluminum hydroxide C									40			
Aluminum hydroxide D										40		
Aluminum hydroxide E												40
Silica VN3	4)						40					
TESPT	5)				5.2		3.2					
Aromatic oil (incl. oil extended polymer)		40	40	35	40	40	50	35	50	45	45	45
Antioxidant		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
WAX		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Stearic acid		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Zinc oxide		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Sulfur		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Vulcanization accelerator		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Evaluation Mooney viscosity		105	106	105	107	105	130	100	100	108	106	104
Abrasion resistance		100	98	98	103	103	94	95	100	74	65	81
Rolling resistance		108	110	113	118	113	106	125	100	108	110	111
Wet grip performance (ABS brakeage)		111	109	112	115	87	116	82	100	105	106	106

1) SBR : styrene content : 35% by weight, 37.5 PHR oil extended rubber, glass transition temperature (Tg): -38°C.

2) BR : polybutadiene rubber BR150B

3) carbon black : Diablock I (N220), BET specific surface area by nitrogen adsorption : 115m²/g

4) silica : VN3

5) silane coupling agent TESPT : Si-69

する事で電気抵抗値を下げた、すなわち導電性に優れた加硫ゴム組成物が示されており、タイヤトレッドにも好適であるとしている^{26, 27)}。

その他、周辺技術として、必ずしもタイヤ用途を意図した検討ではないが、ゾルゲル法を駆使した系、例えばシリカ配合架橋ゴムにアルコキシシラン化合物を浸漬、膨潤させたのち、加水分解させることにより、シリカとポリマーの補強効果を上げるのみならず、ヒステリシスロスが低減できるとの結果も得られており、興味深い²⁸⁾。

(4) シリカ配合に適するSBRの開発(第二世代から第三世代へ)

前項までの方法の組み合わせで、省燃費性及びウェットグリップ性能のバランスを改良可能であるが、タイヤに対する要求性能は日々高水準化しており、更なる改良の為に、ポリマー自体の構造選定、変性処方が大きなウエイトを占めると言える。

例えば、Choi等は、シリカ配合SBRにNBRを添加すると物性が改良されることを報告している²⁹⁾。これはNBRが極性基であるニトリル基を有しており、極性基である水酸基を有するシリカとの親和性が良い

ことよるとしている(具体的にはグリップ性能の指標である動特性における低温(0)のtan 値が高く、かつ転動抵抗(省燃費性能)の指標である高温(60)のtan 値が低い傾向にあり、物性的により好ましいことを指す)(Table 6, 7)。更に、SBRのBR部の構造に関しても、1,4結合よりも、1,2結合がより、シリカ配合に適することを明らかにしている。

また、ポリマー(特にSBR)自体の変性については、未変性状態での物性の優位性や、合成手法の多様性の観点から、乳化重合系よりも溶液重合のSBRについての検討がより広く展開されている。例えば、SBR鎖末端の少なくとも一方に4級アンモニウム基を有するポリマーはシリカ配合系において転動抵抗の指標となる低発熱性に優れることが示されている³⁰⁾。アミン系の変性剤が、カーボンブラックを用いた従来の配合系において物性改良に有効なことは既に知られているが、類似の末端構造が、シリカ配合でも有効であることが示された一例である。

更に、SBRの活性末端と分子中に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物(Fig.6)を反応させたポリマーが、シリカ配合において、低転がり抵抗性と耐ウェットスキッド性に優れた上、加工性にも優れたこ

とが示されている³¹⁾。エポキシ系の化合物を従来のカーボン配合系に適用した例は既に知られているが、この例はエポキシ基が、より極性の高いシリカとの親和性（あるいは化学結合能力）を高める上で有利であることを示唆していると思われる。

Table 6 Formulations (phr)

Ingredients	Compound No.							
	S1	S2	S3	S4	C1	C2	C3	C4
SBR1500	100.0	95.0	90.0	85.0	100.0	95.0	90.0	85.0
KNB 35L	0.0	5.0	10.0	15.0	0.0	5.0	10.0	15.0
Z175	50.0	50.0	50.0	50.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Si69	3.0	3.0	3.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N330	0.0	0.0	0.0	0.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Stearic acid	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
HPPD	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
WAX	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TBBS	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Sulfur	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
DPG	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

SBR 1500 : styrene-butadiene rubber with 23.5% of styrene content ; acrylonitrile-butadiene rubber with 35% acrylonitrile content ; Z175 : silica ; Si69 : silane coupling agent, bis-(3-(triethoxysilyl)propyl)tetrasulfide (TESPT) ; N330 : carbon black ; HDDP : *N*-phenyl-*N'*-(1,3-dimethylbutyl)-*p*-phenylenediamine ; DPG : diphenylguanidine ; TBBS : *N-tert*-butyl-2-benzothiazolesulfenamide.

Table 7 Tan

Ingredients	Compound No.							
	S1	S2	S3	S4	C1	C2	C3	C4
-20°C	0.378	0.350	0.369	0.377	0.368	0.359	0.374	0.369
0°C	0.182	0.198	0.227	0.229	0.202	0.220	0.235	0.256
10°C	0.159	0.162	0.178	0.176	0.194	0.204	0.212	0.220
50°C	0.122	0.118	0.121	0.120	0.150	0.152	0.160	0.162
60°C	0.118	0.113	0.117	0.114	0.145	0.147	0.155	0.157
70°C	0.114	0.109	0.113	0.110	0.141	0.143	0.151	0.153

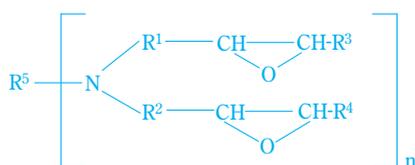


Fig. 6 Polymer modification agent.

以上の例は、合目的構造設計の容易な溶液重合SBRでのポリマー変性例であるが、更に多官能基化を図る方法として、SBRの共役ジエン部分をトルエン中でタングステン酸/過酸化水素系でエポキシ化処理

(共役ジエン部分の0.5 ~ 20%)する手法が提案されている。この場合、シランカップリング剤を使用しなくても、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の白色充填剤系への適用が可能な変性ポリマーが得られるとされている³²⁾。結果として、このポリマーは破壊強度や反撥弾性、磨耗性に優れる上、タイヤ用トレッドとしての転がり抵抗性とウェットスキッド性を同時に満足する物性を与えると言う。

一方、アルキルリチウム触媒を用いたリビングアニオン重合の難点として、共重合モノマー（特に官能基含有の極性モノマー）の選択性に乏しい点が挙げられる。この点においては、乳化重合SBRでの特徴を生かし、極性モノマーを共重合することによりシリカ配合に好適な変性ポリマーを得た例もある。例えば、乳化重合系において、アクリルアミドやビニルピリジン等の極性モノマーを共重合することにより、シリカの分散性に優れ、低燃費タイヤ材料として好適な変性ポリマーが得られている³³⁾。なお、ここで注目すべきは、極性基を多く含むSBRのシリカコンパウンドに往々にして見られる混練時及び貯蔵時のムーニー粘度の上昇を、イオウ含有フェノール系安定剤の併用で解決している点であり、工業的には重要な技術である。これはシリカ配合系における課題の一つであり、他にも脂肪酸エステルを共存させる方法³⁴⁾等広く検討されているが、ここでは本記載に留める事とする。

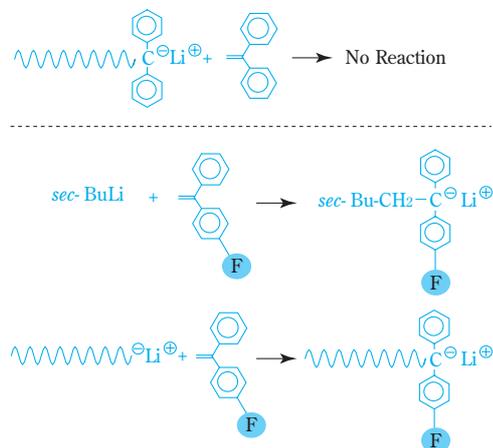
第三世代溶液重合SBRの開発

(1) リビング重合合成手法の進展

前項までに主として、シリカの分散性に優れ、省燃費タイヤ材料として好適な溶液重合SBRの構造設計について示した。基本的な合成技術であるリビングアニオン重合処方についても、基礎・実用の両面で、種々の検討が進められている。創生期からの経緯、基本的な処方、末端変性処方の詳細に関しては前報¹⁾に譲るとして、ここでは、多官能基化に貢献し得る重合処方に焦点を合わせる事とする。本質的に、リビングアニオン重合反応系では、生長末端アニオンが極性化合物との停止反応を生起し易いため^{35, 36)}、重合開始剤自体に極性基を含有させることは困難と見なされてきた。最近、いくつかの研究グループにより、様々な工夫がなされており、例えばトリメチルシリル基保護アミノスチレン/*s*-BuLi (1 : 1) 反応付加物を開始剤として³⁷⁾ スチレンやイソプレンの共重合を実施した例³⁸⁾や、アルコキシ基含有アルキルリチウム化合物を開始剤に用いた例^{39 ~ 42)}、ジメチルアミノ基含有フェニルリチウムを使用する例^{43, 44)}などが報告されている。

(2) 多官能性溶液重合SBR

ポリマー鎖末端への極性官能基の導入は、高い求核性を有する生長末端ポリマーアニオンと求電子試薬である末端変性剤を反応させることにより達成しうる。最近では、省燃費性向上の要求水準は、ポリマー鎖の停止末端への一般的な極性官能基導入では達成し得ない水準に達しつつある。これに対応すべく、前項で述べた官能基を有するリチウム試薬を重合開始剤として用いることにより、重合開始末端にも官能基を導入してポリマー鎖の両方の末端変性を行うなど、ポリマー鎖に導入する官能基の個数を増やす動きがある。理想的には、官能基の種類や個数、導入位置(官能基間の長さ)などの選定・設計により、多種多様なマルチファンクショナルポリマーを合成できれば (Fig. 7) シリカの分散性が改良されて、高い省燃費性が達成されると考えられるため、その性能と可能性には大きな期待が持たれている^{45, 46)}。しかし従来、ポリマー合成の分野では、特定の個数の官能基を、特定の位置へ導入することは非常に困難であるとされ、数少ない報告例を見ても煩雑な合成工程を要するものが多かった^{47 ~ 50)}。筆者らはこの問題を克服すべく、ポリマーの鎖末端だけでなく、鎖中も含め複数の箇所に複数個の官能基を導入した、新しい多官能基化ポリマー(マルチファンクショナルポリマー)の合成手法の開発を進め、新規なマルチファンクショナルポリマーの合成法について、数種類の反応経路を見出すことができた。この結果、‘オーダーメイド’ポリマーの実現と提供の可能性が開かれた。以下、合成法の一例として、1,1-ジフェニルエチレン(DPE)化合物を用いたマルチファンクショナルポリマーの簡便な合成法について述べる。なお、この研究に対して社団法人ゴム協会から第16回エラストマー討論会(若手発表の部)優秀賞が授与されている⁵¹⁾。



Scheme 1 Reactions of Anionic Species with DPE Derivatives

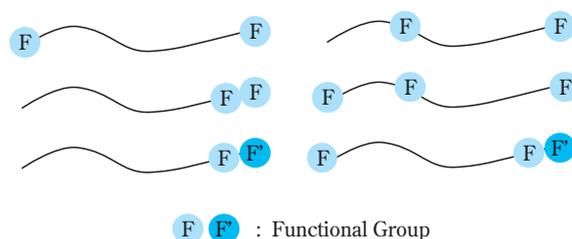
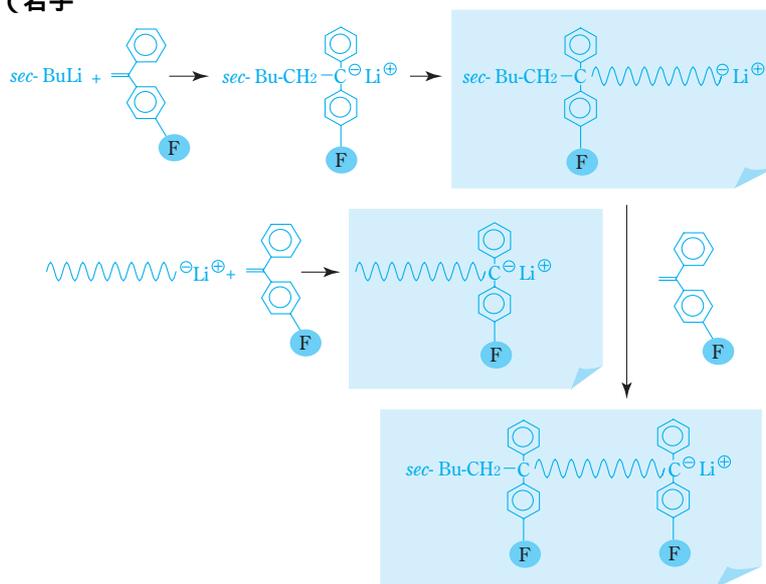


Fig. 7 Various Multi-Functional Polymers

(3) DPE 誘導体を用いるマルチファンクショナルポリマーの開発

合成反応経路を設計するための、Key化合物として用いた1,1-ジフェニルエチレン(DPE)化合物は、その立体的および電子的な影響により、単独重合性を有しないこと、すなわち低分子や高分子のカルバニオンと定量的に1:1反応し、結合と同時に新しいDPEタイプのアニオンを生成することが知られている。例えば、アクロン大学のQuirk教授らは、この特異な性質を利用して、様々な末端官能基化ポリマーを開発している⁵²⁾。具体的には、官能基を有するDPE誘導体とsec-BuLiなどのアルキルリチウムから合成した開始剤により重合を行い、重合開始末端に官能基を有するポリマーを合成し、またアニオンリビングポリマーと官能基を有するDPE誘導体との反応で、ポリマーの重合成長末端に官能基を導入した。さらに両方法の併用により、ポリマーの両鎖末端への官能基導入も可能である⁵³⁾。(Scheme 1)(Scheme 2)

筆者らは、ジメチルアミノ基を1個有するDPE誘導体1-(4-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレン(1)を用いて(Scheme 3)に示したルートで

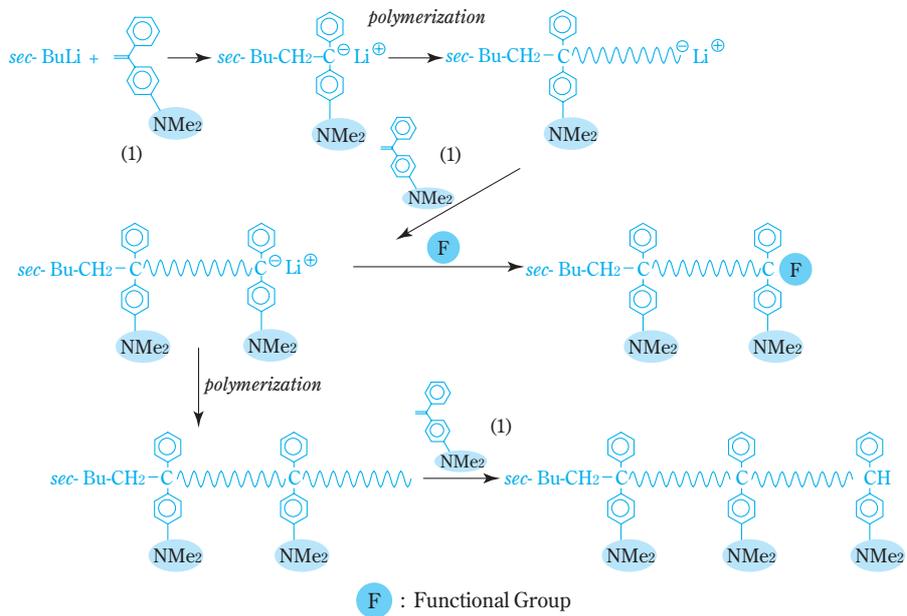


Scheme 2 Synthesis of End-Modified Polymers by Using DPE Derivatives

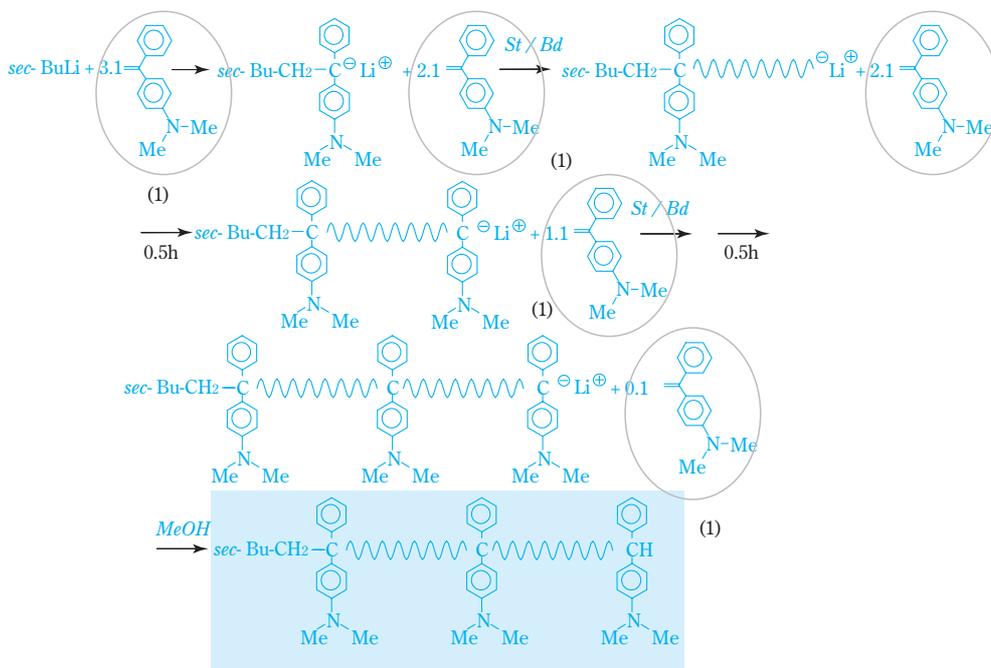
様々なマルチファンクショナルポリマーの分子設計に成功した。まず(1)とアルキルリチウムやアニオンリビングポリマーとの1:1反応により、ポリマーの開始末端や停止末端にジメチルアミノ基を有するポリマーを合成し得、開始・終了末端の双方にジメチルアミノ基を導入することもできる。またポリマー鎖末端に(1)を反応後、新たに生じたDPE型アニオンに別の変性剤を反応させれば、重合鎖末端に2個以上の官能基を導入できる⁵⁴。更に、ここで新たに生じたDPE型アニオンによる重合開始で、ポリマー鎖中にジメチルアミノ基を導入することができる。即

ち、鎖末端および鎖中の3箇所にアミノ基を有するマルチファンクショナルポリマーを合成し得る⁵⁵。

さらにその後の詳細検討により、(1)はカルバニオンと反応して重合開始剤として使用されたり、末端官能基化剤として利用されたりするものの、スチレン、ブタジエンに比較すると反応性が極度に低く、両モノマーが存在する系ではカルバニオンと反応することなく、安定に系内に存在できることが明らかになった。従って(Scheme 4)に示したように、開始剤合成時の(1)の使用量を調整することで、両鎖末端や鎖中の特定の位置にジメチルアミノ基を有する、一次



Scheme 3 Synthesis of Multi-Functionalized Polymers



Scheme 4 One-Step Method for Synthesis of Multi-Functionalized Polymers

構造が制御されたマルチファンクショナルSBRの1段合成が可能となった^{45, 46}。(Scheme 4)には(1)を3当量用いた場合の例を示した。

(4) 第三世代溶液重合SBR

前項にはマルチファンクショナルSBRの合成法の一例を述べたが、筆者らはこの他に検討してきた合成法を含めて、数種類の新規な溶液重合SBRの製法を見出している。これらの中から、工業化に適する製法を選択・最適化することにより、環境保全と安全確保の両面からの要請に応え得る、新規な溶液重合SBRを開発している。この新規なSBRは、(Fig. 8)に示したようにシリカとの分散性を向上させることにより、特に省燃費特性と路面把握力とを同時に、従来の末端変性SBRの水準を超えて高度に改良したものである。これらは、高分子鎖中の特定の箇所に必要な官能基を導入する新規な手法により設計しているため、「第三世代溶液重合SBR」と呼称するに足るものと考えている。



(A) Standard SBR



(B) New Functionalized SBR

Fig. 8 Silica Dispersion by TEM (X 200,000)

おわりに

以上、本稿では、乗用車タイヤに求められる要求特性水準の高度化の様相と、これに対応すべく進められてきた、原料である溶液重合SBRの合成・ポリマー構造設計及びその周辺技術の動向について述べた。省燃費特性と湿潤路面把握力との同時改良という、「古くて新しい課題」に今なお多くの努力が傾けられて、省資源・地球環境保全と自動車走行安全性との同時確保という、社会からの要請に答えつつある。しかしながら、SBRポリマー製造段階から、タイヤ配合・

成型時、更には自動車走行時や使用後までの全過程を想起すると、タイヤ用原料としての溶液重合SBRには、まだまだ改良の余地が残っているのも事実である。筆者らも、高分子合成設計の面から、これら課題解決の一翼を担っているとの自覚に基づき、更に開発検討を推し進めたいと考えている。

引用文献

- 1)今井 昭夫, 山本 圭作, 住友化学 1990-I 28 - 40 (1990)
- 2)佐伯 康治, 化学経済 1997年5月号 58 - 69 (1997)第2表を英訳
- 3)Saito, Y, International Kautschucktagung (Stuttgart)(1985)
- 4)Engel, E.F., Gummi. Asbest Kunststoffe, 26 (5) 362 (1973)
- 5)a) Imai, A., Takao, H., IRC85 KYOTO Full Texts 17D07 (1985);
b) Imai, A., US-Japan Polymer Symposium (1985);
c) 古川 淳二「高分子物性」(化学同人刊) P.139 (1985)
d) 古川 淳二「縦書きの高分子理論」(ポリマーダイジェスト刊) P.21 (1988)
e) 特公平6-865
- 6)日本特許 第2625875号
- 7)日本特許 第2625876号
- 8)日本特許 第2625877号
- 9)日本特許 第2625878号
- 10)永田 伸夫, 日本ゴム協会誌 62 (10) 630 - 640 (1984)
- 11)藤本 邦彦, ibid. 37, 602 (1965)
- 12)Harwood, J.A.C., Rubber. Chem. Technol., 43, 687, (1970)
- 13)海藤 博幸, 日本ゴム協会誌 71, 571 - 577 (1998)
- 14)Radoc, J.R.M., Tai C.C., J.Appl.Polym.Sci., 6, 518, (1962)
- 15)Payne, R.E., Whittaker, R.E., Rubber Chem. Technol., 44, 440, (1971)
- 16)藤本 邦彦, 長谷部 嘉彦, 御船 直人, 植木 忠博, 日本ゴム協会誌, 58, 658, (1985)
- 17)占部 誠亮, ポリマーダイジェスト, 41 (5) 91, (1989)
- 18)土井 昭政, libid. 71 (9) 588-594 (1998)
- 19)European Patent : 501227
- 20)特開平8-302070, United States Patent : 6087424
- 21)特開平9-3245
- 22)特開平8-176462

- 23) 特開平 8-277347, United States Patent : 5679728
- 24) P. Zhang, M-J Wang, Y. Kutsovsky, S. Laube, K. Mahmud ACS meeting Rubber Division Cleveland, Ohio , October 16-19 2001 Paper No.94
- 25) 特開 2001-181447, United States Patent : 20010023271
- 26) 特開平 10-237222
- 27) 特開平 10-237223
- 28) 特開平 11-335493
- 29) Sung-Seen Choi, Journal of Applied Polymer Science 79, 1127-1133 (2001)
- 30) 特開平 9-227628
- 31) United States Patent : 20030199669
- 32) 特開平 9-241429
- 33) 特開平 11-106562
- 34) 特開 2001-155381
- 35) 化学総説 精密重合 No.18, pp37 - 54 (1993) 日本化学会編 学術出版センター
- 36) 大学院 高分子科学 講談社サイエンティフィック (1997)
- 37) Dickstein, W. H., Lillya, C. P. Macromolecules 22, 3885 (1989)
- 38) Hirao, A., Hayashi, M., Acta Polym. 50, 219 (1999)
- 39) Gauthier, M., Tichagwa, L., Downney, J. S., Gao, S. Macromolecules 29, 519 (1996)
- 40) Bucsi, A., Forcada, J., Gibanel, S., Heroguez, V., Fontaille, M., Gnanou, Y. Macromolecules 31, 2087 (1998)
- 41) R-Lurbert, L., Schappacher, M., Deffieux, A. Macromolecules 27, 6318, (1994)
- 42) Deffieux, A., Schappacher, M., R-Lurbert, L., Macromol., Symp. 95, 103, (1995)
- 43) Antonietti, N., Heyne, J., Sillescu, H. Makromol.Chem., 192, 3021 (1991)
- 44) Ishizu, K., Kitano, H., Ono, T., Uchida, S. Polymer 40, 3229, (1999)
- 45) Hayashi, M. Mabe, S., Inagaki, K., Nakatsuji, Y., Imai, A. Polymer Preprints 43 (2) 1083 (2002)
- 46) Hayashi, M. Macromol Symposia in press
- 47) Hayashi, M., Loykulant, S., Hirao, A., Nakahama, S. Macromolecules 31 (7) 2057 (1998)
- 48) Hayashi, M., Hirao, A. Macromol. Chem. Phys. 202, 1717 (2001)
- 49) 林 真弓, 平尾 明 高分子論文集 57 (12) 781 (2000)
- 50) Hayashi, M., Hirao, A., Macromol. Chem. Phys. 202, 1717, (2001)
- 51) 橋本 欣郎 日本ゴム協会誌, 77 (1) 40 (2004)
- 52) Quirk, R. P., Zhu, L-F. British Polymer Journal 23, 47 (1990)
- 53) Hsieh, H. L., Quirk, R. P., Anionic Polymerization : Principles and Practical Applications, Marcel Dekker, New York (1996)
- 54) 特開 2003-231713
- 55) 特開 2003-292529

PROFILE



稲垣 勝成
Katsunari INAGAKI
住友化学工業株式会社
石油化学品研究所
主任研究員



今井 昭夫
Akio IMAI
住友化学工業株式会社
機能樹脂事業部長



林 真弓
Mayumi HAYASHI
住友化学工業株式会社
石油化学品研究所
研究員 工学博士